



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 29 146 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 02 F 1/46
C 02 F 1/66

②① Aktenzeichen: 100 29 146.5
②② Anmeldetag: 14. 6. 2000
④③ Offenlegungstag: 28. 12. 2000

DE 100 29 146 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
199 29 411. 9 26. 06. 1999

⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zum Recycling von gebrauchten CSB-Lösungen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Recycling von gebrauchten CSB-Lösungen, in dem die Bestandteile Quecksilber und Silber als Metalle und Schwefelsäure in Form ihrer Salze einer Wiederverwertung zugeführt werden.

DE 100 29 146 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Recycling von gebrauchten CSB-Lösungen, in dem die Bestandteile Quecksilber und Silber als Metalle und Schwefelsäure einer Wiederverwertung zugeführt werden.

Die Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) ist einer der wichtigen Faktoren zur Klassifizierung des Verschmutzungsgrads bei Fließwässern und in Abwasser- und Kläranlagen insbesondere mit organischen Verunreinigungen. Der CSB-Wert gibt danach den Gehalt an oxidierbaren Substanzen wieder, der über eine Umsetzung der Gewässerprobe mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung ermittelt werden kann. Je niedriger der Sauerstoffbedarf ist, um so besser ist die Güte bzw. Wasserqualität der Probe. Zur Bestimmung des CSB-Wertes gibt es die Möglichkeit der DIN-Bestimmung nach DIN 38409 und einen Küvettestest.

Bei der chemischen Sauerstoff-Bedarfsbestimmung werden konzentrierte Schwefelsäurelösungen verwendet, der Silber- und Quecksilbersulfat, sowie Kaliumdichromat als Reagenzien zugegeben werden.

Das zu untersuchende Abwasser wird mit der Reagenzlösung versetzt, gemischt und für 2 Stunden in einem Thermostreaktor auf 148°C erhitzt, wodurch alle oxidierbaren Bestandteile der Lösung vollständig umgesetzt werden. Das Oxidationsmittel Cr(VI) wird hierbei zu Cr(III) reduziert.

In der Lösung vorhandenes Quecksilbersulfat dient zur Maskierung eventuell in der Lösung vorhandener Chloridionen als Chlorkomplexe, die anderenfalls zur Chlor oxidiert werden und damit das Meßergebnis verfälschen würden. Das Silbersulfat wirkt als Katalysator, das die Oxidation beschleunigt.

Nach der Umsetzung wird der Restgehalt an Cr(VI) in der Lösung photometrisch (im Fall von Küvettestests) oder bei der Bestimmung nach DIN 38409 maßanalytisch bestimmt. Hierbei wird mit Ammoniumsulfat unter Zusatz von Ferrocin als Redoxindikator titriert.

Problematisch ist die Aufbereitung der Restlösungen. Neben nicht verbrauchten Küvettestestlösungen fallen große Mengen gebrauchte Küvettestestlösungen und Lösungen aus dem DIN-Versuch an. Diese Lösungen enthalten neben einer noch 20–40%-igen Schwefelsäure, Quecksilbersalze, Silbersalze und Chrom (VI) in Form von $K_2Cr_2O_7$.

Die Abtrennung umweltbelastender Stoffe aus Abwässern erfolgt zumeist nur teilweise. So gibt es spezielle Verfahren, zur Quecksilberentfernung aus Abwässern. Die Fällung von Hg als HgS durch Zugabe von FeS wird in Suishitsu Odaku Kenkyu (1986), 9 (5), 291–8 beschrieben.

Einige Verfahren führen zur Entfernung von Quecksilber und Silber aus belasteten Abwässern. Die Abwässer wurden beispielsweise über Austauscherharze geleitet und die mit den Metallen belasteten Austauscherharze auf Sondermülldeponien abgelagert.

In DE 38 12 501 werden speziell aus CSB-Lösungen durch Kupfer Zugabe Quecksilber und Silber gefällt. Hier werden Ag und Hg aus der Lösung entfernt, jedoch enthält die schwefelsaure Lösung noch Chrom (III) und Kupfer (II). Eine Aufbereitung der Restlösung erfolgt nicht.

In J.-Water Pollut. Control Fed, 56(6), (1984), 468–473 werden Silber (Ag) und Quecksilber (Hg) in einem 2-stufigen Verfahren aus CSB-Lösungen entfernt. Zuerst wird das Silber durch Zugabe von NaCl ausgefällt und in einem zweiten Schritt das Quecksilber durch Eisenzugabe ausgefällt. Chrom, Kupfer und Schwefelsäure werden wiederum nicht aufgearbeitet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein preiswertes, einfach durchführbares Verfahren zur Verfügung zu stellen, daß die Nachteile der bisherigen Verfahren vermeidet und, neben der Wiederverwertung von Quecksilber und Silber, ein Recycling der Schwefelsäure ermöglicht.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Recycling metallhaltiger stark schwefelsaurer Lösungen, bei dem

- i) als Fällungsreagenz metallisches Eisen redoxkontrolliert bis zu einem Potential von –450 mV bis –550 mV gegen eine Normal-Wasserstoff-Elektrode zur Entfernung von Metallen in Form ihrer Amalgame zugegeben wird,
- ii) die Lösung mit alkalischer Lösung bis zu einem pH-Wert versetzt wird, daß die Metalle als Hydroxide ausfallen und
- iii) die ausfallenden Metallhydroxide abgetrennt werden.

Überraschend wurde gefunden, daß alle in DIN- oder Küvettestestlösungen von CSB-Bestimmungen enthaltenen Materialien fast vollständig wiederverwertet werden können. Aus dem Verfahren wird eine Lösung zurückgewonnen, deren Restkonzentration an Quecksilber, Silber oder Chrom unter der Nachweisgrenze moderner Analysenmethoden liegt.

Es wurde gefunden, daß das bei der erfindungsgemäßen Aufbereitung von DIN- oder Küvettestestlösungen aus CSB-Bestimmungen vorteilhafterweise das in Schritt i) gebildete Amalgam im sauren Medium abgetrennt wird. Dadurch kann das Amalgam in hoher Reinheit abgetrennt werden. Nach dem Waschen und Trocknen des Amalgams wird Quecksilber durch Destillation zurückgewonnen. Andere Metalle, wie z. B. Silber, werden über einen metallurgischen Prozeß zurückgewonnen.

Auf die Abtrennung des Amalgams nach Schritt i) kann jedoch auch verzichtet werden. Das Amalgam kann dann gemeinsam mit den Hydroxiden nach Schritt ii) aufbereitet werden.

Außerdem wurde gefunden, daß durch die redoxkontrollierte Zugabe von Eisen das giftige und ätzende Chrom VI nahezu vollständig in Chrom III überführt wird. Dieses wird durch Fällung im basischen Bereich als Hydroxid ausgefällt, abfiltriert und einer Verwertung zugeführt.

Überraschenderweise unterbleibt die erwartete Wasserstoffentwicklung, falls ein Überschuß an Eisen vermieden wird. Zur Verhinderung einer Wasserstoffentwicklung wird daher das Eisen zur Reduzierung der Metalle redoxkontrolliert zugegeben.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung von Eisen als Reduktionsmittel besonders vorteilhaft ist, da dieses Metall bereits im Abfall der DIN-Lösung in Form seiner Salze vorhanden ist, und damit kein weiterer Stoffeintrag erfolgt. Zudem ist Eisen bezüglich seiner Wassergefährdung niedriger eingestuft als das entsprechende Kupfersalz. Das gegenüber Kup-

fer kostengünstigere Eisen stört zudem bei der weiteren Verwendung der Alkalisulfatlösung nicht.

Mit diesem Verfahren können verschiedene stark schwefelsaure Lösungen, die mit Metallionen verunreinigt sind, aufgearbeitet werden. Die Verunreinigungen können ausgewählt sein aus der Gruppe der Metalle, die redoxkontrolliert bis zu einem Potential von -550 mV gegen eine Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) abgeschieden und Metalle die im basischen Milieu in Form ihrer Hydroxide gefällt werden können. Das Verfahren ist besonders für die Aufarbeitung von DIN- und Küvettentestlösungen zur CSB-Bestimmung und deren Abfall-Lösungen geeignet.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung erläutert.

Die Lösung wird ohne Vorbehandlung eingesetzt oder in Abhängigkeit vom auszufällenden Sulfat auf einen Schwefelsäuregehalt unter 15% verdünnt.

Die Lösung wird anschließend redoxkontrolliert mit Eisen bis zu einem Potential von ca. -450 mV bis -550 mV gegen NHE, bevorzugt bis -490 mV, versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 min bis 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei scheiden sich Metalle, die mit Quecksilber Amalgam bilden, bevorzugt Silber, in Form des Amalgams ab. Gleichzeitig wird Chrom VI vollständig in Chrom III überführt.

Das anfallende Amalgam wird vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise, von der Lösung abfiltriert, gewaschen, getrocknet und einer Weiterverarbeitung zugeführt. Das Quecksilber wird durch Destillation, die Metalle in einem metallurgischen Prozess zurückgewonnen.

Zur Abtrennung der noch in der Lösung vorhandenen Metalle, bevorzugt Cr III bzw. Fe II, wird die Lösung mit alkalischer Lösung, bevorzugt mit Kalilauge oder Natronlauge, basisch gestellt. Vorteilhafterweise wird ein pH-Wert zwischen 9 und 14, bevorzugt von pH 12, eingestellt. Hierbei fallen die Metalle in Form ihrer Hydroxide aus. Die amorphen Hydroxide können zentrifugiert und anschließend abfiltriert werden. Zur besseren Ausflockung der Hydroxide können Flockungsmittel wie z. B. Praestol® 2350 zugegeben werden. Die Hydroxide koagulieren und fallen damit in einer gut filtrierbaren Form an. Die Hydroxide, wie Chromhydroxid ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) und Eisenhydroxid ($\text{Fe}_3(\text{OH})_2$), werden einer Verwertung zugeführt.

Die zurückbleibende Kalium- bzw. Natriumsulfatlösung hat eine Restkonzentration an Quecksilber, Silber oder Chrom die unterhalb der Nachweisgrenzen liegt und wird daher als Rohstoff wieder eingesetzt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

100 ml gebrauchte CSB-Testlösung werden vorgelegt, mit Wasser im Verhältnis 1 : 4 verdünnt und mit einem Reduktionsmittel versetzt, bis mit Hilfe von Kaliumjodidstäbchen keine oxidierenden Eigenschaften der Lösung nachweisbar sind. Als Reduktionsmittel werden Eisen, Eisen(II)-sulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat, Ascorbinsäure und Glucose untersucht. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei scheiden sich Quecksilber und Silber in Form von Amalgam ab. Zu diesem Ansatz wird unter Rühren eine 50%ige Kalilauge bis zu einem pH-Wert von 12 zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wird der gesamte Niederschlag, bestehend aus Amalgam, Chromhydroxid und eventuell Silber-, Quecksilber- und Eisenhydroxid abfiltriert. Die basische Sulfatlösung wird mit Schwefelsäure neutralisiert und analytisch untersucht. Ein Überblick über die Restkonzentrationen an Hg, Ag und Cr der einzelnen Verfahren nach Reduktion und Alkalisieren sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Reduktion mit	Hg [mg/l]	Ag [mg/l]	Cr [mg/l]
Eisen	0,19	< 0,005	< 0,05
Eisensulfat	1,27	20,9	0,09
Glucose	0,05	149	735
Ascorbinsäure	0,05	< 0,005	946
Natriumsulfit	< 0,01	< 0,005	44,7
Natriumthiosulfat	< 0,01	< 0,005	0,1-0,39

Ascorbinsäure, Glucose und Natriumsulfit scheiden aufgrund der hohen Restgehalte an Chrom als geeignetes Reduktionsmittel aus. Der Einsatz von Natriumthiosulfat ermöglicht zwar niedrigere Grenzwerte, teilweise koloidal ausgefallener Schwefel erschwert jedoch die Metallabtrennung. Zudem werden bei der Reaktion Schwefelwasserstoff und SO_2

frei. Eisensulfat muß in großen Mengen zugegeben werden, was zu einer Vermehrung der Abfallmenge führt.

Die besten Ergebnisse werden durch die Zugabe von Eisen erzielt. Die Restkonzentrationen liegen hier jeweils im geforderten Rahmen und die Abtrennbarkeit der Metalle ist entsprechend gut.

5

Beispiel 2

175 kg CSB-Abfalllösung werden mit Wasser 1 : 4 verdünnt und mit Eisenpulver schrittweise bis zu einem Redoxpotential von -490 mV gegen NHE versetzt. Insgesamt werden 330 g Eisenpulver verwendet. Nach Sedimentation wird das gebildete Amalgam abgetrennt.

10 Die Lösung wird mit 50%-iger KOH-Lösung auf einen pH-Wert = 12 eingestellt. Der Niederschlag (Chrom- und Eisenhydroxid) wird abgetrennt. Zur weiteren Verwertung von Quecksilber und Silber wird das Amalgam neutralisiert und getrocknet.

Die zurückbleibende alkalische Kaliumsulfatlösung wird mit nicht kontaminierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt und nach einer Analyse der weiterverarbeitenden Industrie zugeführt.

15

Ergebnisse der Analyse

Gehalte in mg/l, in gesättigter Kaliumsulfatlösung

20 Quecksilber: 0,06
Silber: 0,04
Chrom: 0,05
Eisen: 0,02

25

Beispiel 3

500 g verdünnte CSB-Abfalllösung (100 g CSB-Abfalllösung, 400 g Wasser) werden mit 50 ml 47%-iger Kalilauge auf einen pH-Wert von 12 gebracht. Nach der Zugabe von 10 ml verdünntem Praestol® 2350 (0,05%-ige Lösung) wird 2 min stark und 30 min bei niedriger Drehzahl gerührt. Die Lösung wird abfiltriert und die zurückbleibende klare farblose Flüssigkeit analysiert.

30

Ergebnisse der Analyse

Gehalte in mg/l

35

Quecksilber: 0,01
Silber: 0,05
Chrom: 0,07
Eisen: 0,103

40

Patentansprüche

1. Verfahren zum Recycling metallhaltiger stark schwefelsaurer Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - i) als Fällungsreagenz metallisches Eisen redoxkontrolliert bis zu einem Potential von -450 mV bis -550 mV gegen eine Normal-Wasserstoff-Elektrode zur Entfernung von Metallen in Form ihrer Amalgame zugegeben wird,
 - ii) die Lösung mit alkalischer Lösung bis zu einem pH-Wert versetzt wird, daß die Metalle als Hydroxide ausfallen und
 - iii) die ausfallenden Metallhydroxide abgetrennt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt i) gebildete Amalgam im sauren Medium abgetrennt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verhinderung einer Wasserstoffentwicklung das Eisen zur Reduzierung der Metalle redoxkontrolliert zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt ii) die Lösung mit Kalilauge oder Natronlauge basisch gestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt ii) der Lösung Flockungsmittel zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem in Schritt i) abgetrennten Amalgam Silber und Quecksilber zurückgewonnen werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt iii) ausfallenden Metallhydroxide und die Alkalisulfatlösung einer Verwertung zugeführt werden.
8. Verwendung eines Verfahrens nach Anspruch 1 bis 7 zum Recycling von gebrauchten DIN- und Küvettentestlösungen aus der CSB-Bestimmung.

65